Aus der Abteilung
für Zahn- und Kieferersatz (Leiter: Prof. Dr. Greve)
des Zahnärztlichen Instituts (Direktor: Prof. Dr. Euler)
der Universität Breslau

Lokalisation und Charakter der Zahnverfärbungen durch Kupfer

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
bei der Hohen Medizinischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Willy Schubert
Zahnarzt

Breslau 1933
Druck von Anton Schreiber, Breslau

Gedruckt mit Genehmigung
der medizinischen Fakultät der Universität Breslau

I. Referent: Professor Dr. Greve

II. Referent: Professor Dr. Euler

.....

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543114_0096

Bei Zähnen mit Kupferamalgamfüllungen oder mit Wurzelstiften, die stark kupferhaltig sind, fallen zuweilen grüne, dunkelgrüne und schwarze Verfärbungen auf.

Verfärbungen des Schmelzes solcher Zähne, sei es nun stellenweise oder die ganze Zahnkrone, rufen den Eindruck hervor, daß es sich entweder um eine sehr schwache diffuse, aber dafür tief in den Zahn hineingehende Färbung handelt, oder daß nicht die obersten Schmelzlagen selbst, sondern tiefer liegende gefärbt sind, sodaß eine aus dem Innern durchleuchtende, grüne, dunkelgrüne oder schwarze Färbung vorhanden zu sein scheint.

Bei verfärbter Wurzeloberfläche scheinen zwar die obersten Schichten des Zements selbst in stärkerem Maße von der Färbung betroffen zu sein; daneben kann aber auch das Durchleuchten von Verfärbungen aus der Tiefe festgestellt oder diffuse Färbung angenommen werden. Ein anderes Bild ergibt sich hierbei noch insofern, als der Glanz des Schmelzes fehlt; denn dadurch wird noch besonders der Eindruck des Durchscheinens der Verfärbungen hervorgerufen. Die Verfärbungen befinden sich vor allen Dingen in der Nähe der Füllung, in der Gegend des Zahnhalses und den nach oben angrenzenden Schmelzpartien; bei Wurzelstiften in der oberen Hälfte der Wurzel.

Werden Zähne mit Kupferamalgamfüllungen im Anschliff untersucht, so zeigt sich, daß den Hauptanteil an der Verfärbung das Dentin hat. Auch sind oft Verfärbungen im Dentin vorhanden bei Zähnen, die äußerlich keine aufweisen.

Was die Auffassung von der Art der Kupferverfärbungen anbelangt, so ist Boedecker der Ansicht, daß von der Kavitätenwand aus Amalgamteilchen der Kupferamalgamfüllung in die Zahnbeinkanälchen eindringen und durch allmähliche Kontraktion der durch die Kavitätenpräparation geschädigten Dentinfasern eine gewisse Strecke weit in die Tiefe verschleppt werden, wodurch der Abstand der Verfärbungen von der Kavitätenwand verständlich werde.

Dem gegenüber meint Witzel, daß es sich um Schwefelmetalle handelt, und daß ihr tieferes Eindringen in die Zahnsubstanz auf chemisch-physikalischen Prozessen beruht.

Derselben Ansicht ist auch Black.

Walkhoff schreibt, daß die Verfärbungen bei mangelhaftem Randschluß durch Bildung von Schwefelkupfer zustande kommen, und daß sie den Zahn selbst verfärben; Grünfärbung werde durch Bildung von schwefel- und kohlensaurem Kupfer hervorgerufen.

Aus den Untersuchungen von Domin geht hervor, daß bei Kupferverfärbungen einmal primäre, metallische blaugrüne Verfärbungen durch leichtlösliche Kupfersalze, und zum anderen sekundäre, schwarzbraune Verfärbungen durch Umwandlung der in den Zahnsubstanzen abgelagerten leichtlöslichen Kupfersalze in unlösliche Kupfersulfide zustande kommen.

Die Verfärbungen können mit dem Mikroskop am genauesten in Dünnschliffen untersucht werden. Dabei stellt sich heraus, daß nur schwarze und grüne Verfärbungen, letztere von intensivem, leuchtendem Grün, das am besten mit dem Grün der Patina, wie es sich auf Kupferdächern befindet, verglichen werden kann, vorkommen, dagegen keine dunkelgrünen. Letztere fanden sich bei der makroskopischen Betrachtung und beim Anschliff und wurden durch gemischtes Auftreten von grünen und schwarzen Verfärbungen an derselben Stelle, sei es nun neben- oder übereinander, hervorgerufen.

Bezüglich der Herkunft, Entstehung und Ausbreitung der Verfärbungen ist es wichtig, festzustellen, ob es sich überhaupt um Verfärbungen handelt, die durch Kupferamalgam hervorgerufen werden, und ihre chemische Zusammensetzung kennen zu lernen.

Zuerst sollen die Grünverfärbungen untersucht werden. Der Nachweis, daß sie durch Kupfer verursacht werden, kann per exclusionem erbracht werden; denn bei Füllungen mit anderen Amalgamen als Kupferamalgam sind grüne Verfärbungen nicht beobachtet worden, sodaß also nur das in Kupferamalgamen enthaltene Kupfer an den grünen Verfärbungen schuld sein konnte.

Da dieser Nachweis jedoch nicht als sehr genau erschien, wurde versucht, Kupfer chemisch nachzuweisen. Da-

bei wurden die Versuche erst im Reagenzglas, darauf mit nicht gefärbten und endlich an grünverfärbten Schliffen vorgenommen.

In einem Reagenzglas wurden einige kleine Stücke Kupfersulfat in soviel Wasser gelöst, daß die Blaufärbung durch das Kupfersulfat kaum wahrnehmbar war. Dazu kamen einige Tropfen konzentrierte Salzsäure, und darauf wurde Ammoniak hinzugegossen. Es trat eine intensive Blaufärbung durch Bildung von Cuprammoniumchlorid auf nach der Formel:

$$CuSO_4 + 2HCl = CuCl_2 + H_2SO_4$$
$$CuCl_2 + 4HN_3 = Cu\,(NH_3)_4Cl_2$$

Es handelt sich hierbei um einen empfindlichen Kupfernachweis, der auch auf sehr geringe Kupfermengen anspricht.

Nicht verfärbte Schliffe wurden längere Zeit in schwache Kupfersulfatlösung gelegt, damit das Kupfersulfat so weit wie möglich in die Zahnsubstanz eindringen konnte, kamen darauf in stark verdünnte Salzsäure für einen Tag und wurden dann mit Ammoniak behandelt. Aeußerst intensive Blaufärbung des Schliffes trat auf.

Endlich wurden Schliffe, die grüne Verfärbungen aufwiesen, und bei denen vorher die Amalgamfüllungen vollkommen entfernt worden waren, genau so behandelt, selbstverständlich ohne sie vorher mit Kupfersulfat zu tränken. Es ergab sich eine intensive Blaufärbung der vorher grünen Stellen, während andere als diese nicht verändert wurden.

Zu den einzelnen Versuchen wurden immer 5—10 Schliffe genommen, bei denen allen dieselben Ergebnisse vorlagen.

Es sind also zweifellos Kupferverbindungen, die die grünen Verfärbungen hervorrufen.

Ihre chemische Zusammensetzung auf analytischem Wege zu finden, war nicht möglich, da es sich um zu geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz handelt, und es nicht möglich ist, diese zur Untersuchung aus dem Zahnbein zu isolieren.

Auch ihre mineralogische Untersuchung war erfolglos; denn wie dabei festgestellt wurde, sind die dabei vorhandenen Kristalle so klein — ungefähr 500 $\mu\mu$ —, daß die Feststellung ihrer chemischen Natur auf diesem Wege nicht möglich ist.

Im Bezug auf ihre Löslichkeit wurde durch Versuche festgestellt, daß die grünen Verfärbungen in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich sind.

Da es sich um Kupferverbindungen handelt, wurden alle bekannten, grünen Kupfersalze geprüft, ob sie die grünen Verfärbungen hervorrufen könnten, und welche dafür in Frage kommen.

Dies sind:

Cuprichlorid, Kupferarsenit, Kupferacetat und basisches Kupferkarbonat.

Cuprichlorid kann nicht vorliegen, da es leicht wasserlöslich ist.

Kupferarsenit kommt nicht in Frage; Arsen kommt im Munde nicht vor und kann nur im Zahn nach Behandlung mit arsenhaltigen Substanzen zurückbleiben. Da aber auch Zähne mit lebender Pulpa, die nicht wie devitalisierte Arsen enthalten können, dieselben grünen Verfärbungen aufweisen, und da außerdem das Grün des Kupferarsenits seine andere Tönung als das vorliegende, durch Kupferamalgam hervorgerufen hat, scheidet diese Möglichkeit aus.

Ebensowenig können die grünen Verfärbungen durch Kupferacetat entstanden sein; denn Essigsäure, die zu seiner Bildung nötig ist, kann nie in den Zahnbeinkanälchen und sonst nur für sehr kurze Zeit in der Mundhöhle vorhanden sein. In dieser kurzen Zeit aber wird sich wohl kaum die Bildung von Kupferacetat und sein Eindringen in den Zahn vollziehen können.

Es kommt also nur basisches Kupferkarbonat in Betracht, das die grünen Verfärbungen hervorrufen kann. Es liegt auch nahe, eine Salzbildung des Kupfers aus der Füllung mit den Bestandteilen der Zahnsubstanz anzunehmen. Ein Salz des Kupfers, das sich mit den Hauptbestandteilen des Dentins, dem Calciumphosphat, bilden könnte, kann nicht vorliegen, da Kupferphosphat farblos ist. Von allen Bestandteilen des Zahnes kann nur der kohlensaure Kalk mit Kupfer ein grünes Salz ergeben, und zwar das basische Kupferkarbonat, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Dies wird auch durch die Farbe der grünen Verfärbungen bestätigt, die der des basischen Kupferkarbonats, das z. B. im Malachit vorkommt, vollkommen gleicht. Dazu kommt noch, daß, wie noch gezeigt werden wird, ein Zusammenhang zwischen grünen Verfärbungen und transparentem Dentin, bei dem neutraler Kalk, der die Dentinkanälchen obliteriert hat, vorliegt, besteht.

Es ist also mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die grünen Verfärbungen durch basisches Kupferkarbonat hervorgerufen werden.

Was nun die schwarzen Verfärbungen betrifft, so ist hinsichtlich ihres Zusammenhanges mit Kupfer ein Nachweis mit der oben ausgeführten Kupferreaktion nicht möglich; es findet keine Blaufärbung der schwarzen Stellen statt. Wenn nun angenommen wird, daß es sich, wie meistens angegeben, um Kupfersulfid dabei handelt, kann diese Reaktion auch nicht stattfinden.

Zunächst ist festzustellen, daß es zwei Formen der Verbindung von Schwefel mit Kupfer gibt: das Cuprosulfid, Cu_2S und das Cuprisulfid, CuS, bei denen das Kupfer ein- bezw. zweiwertig ist. Die beständigere Form ist das Cuprosulfid, in die auch das Cuprisulfid nach einiger Zeit übergeht. Beide sind jedoch weder in verdünnter noch in konzentrierter Salzsäure löslich, sodaß es, gemäß der Formel, erst garnicht zur Bildung von Kupferchlorid kommen kann, und also auch nicht zur Blaufärbung der schwarzen Stellen.

Eine Entfärbung der schwarzen Stellen müßte aber stattfinden, wenn es gelingt, das vermeintliche Kupfersulfid aufzulösen. Dies ist durch Cyankali möglich für Cuprosulfid nach der Formel:

$$Cu_2S + 2KCN + 2H_2O = 2\,Cu(CN) + H_2S + 2\,K(OH)$$

Kupfercyanid ist farblos.

Wenn es sich um Cuprisulfid handelt, müßte gleichfalls Entfärbung stattfinden, da Cyankali auch Cuprisulfid auflöst:

$$CuS + 2KCN + 2H_2O = Cu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2S.$$

Dabei ist der Vorgang der, daß die Kupfersulfide an Wasser in geringem Maße Kupfer abgeben; nun reißt das in der Lösung befindliche Kaliumcyanid das freie Kupfer an sich, wodurch wieder Kupfer aus dem Kupfersulfid in Lösung gehen kann und so weiter — bis alles Kupfer des Kupfersulfids mit dem Umwege über das Wasser an Kaliumcyanid gebunden ist, und so das Kupfersulfid aufgelöst ist.

Dieser Versuch wurde erst im Reagenzglas unternommen. Es fand Auflösung von Kupfersulfid statt.

Darauf wurden nicht verfärbte Schliffe einige Tage in Kupfersulfatlösung gelegt und durch Hinzufügen von farblosem Ammoniumsulfid Kupfersulfid ausgefällt nach der Formel:

$$CuSO_4 + (NH_4)_2S = CuS + (NH_4)_2\,SO_4.$$

Die Schliffe wurden nun durch und durch schwarz gefärbt. Durch Behandlung mit Kaliumcyanid konnten sie alle restlos entfärbt werden.

Nun wurden Schliffe mit schwarzen Verfärbungen ebenfalls mit Cyankali behandelt. Dabei ging die Auflösung der in ihnen auch enthaltenen grünen Stellen, die ja ebenfalls Kupfer enthielten und folglich entfärbt werden mußten, relativ schnell vor sich. Die schwarzen Stellen zeigten dagegen zunächst keine Entfärbung. Sie wurden erst nach 4—5 wöchentlicher Behandlung mit Kaliumcyanid vollkommen entfärbt.

Inzwischen wurde daher versucht, auf anderem Wege den Nachweis zu führen, daß Kupfersulfid vorliegt. Wenn es sich um Verbindungen von Bestandteilen der Kupferamalgamfüllung mit Schwefel überhaupt handelt, so kommen, da neben Quecksilber und Kupfer meistens noch Silber und Zinn in dem Kupferamalgam enthalten ist, nur Quecksilbersulfid, Silbersulfid und Kupfersulfid in Frage. Denn die Farbe dieser Sulfide ist schwarz, während Zinnsulfid gelb ist. Silbersulfid und Kupfersulfid sind in Cyankali löslich, Quecksilbersulfid dagegen nicht. Um diese Frage genauer zu untersuchen, und da das Ergebnis der Versuche mit Cyankali noch nicht bekannt war, wurde ein Zahn, der besonders starke schwarze Verfärbung aufwies, angeschliffen, poliert und im Metallmikroskop in auffallendem Licht betrachtet. Dabei zeigte sich bei stärkerer Vergrößerung, daß die Kanälchen an den Stellen, die schwarze Verfärbung aufwiesen, mit einer weißen, metallisch glänzenden Masse teilweise, d. h. an den Wänden der Kanälchen abgelagert, oder ganz ausgefüllt waren.

Diese Stellen zeigen keine Doppelbrechung. Nach Anätzen mit Cyankali trat in kurzer Zeit Schwarzbraunfärbung der weißen, metallisch glänzenden Stellen auf. Nach Abreiben des Schliffes waren diese, durch die Aetzung geschwärzten Stellen verschwunden. Es war also kein Quecksilbersulfid vorhanden, denn dieses ist doppeltbrechend und durch Cyankali nicht löslich. Es konnte sich demnach nur noch um Kupfersulfid oder Silbersulfid oder beide zusammen handeln. Diese beiden lassen sich aber mit den bisher bekannten Untersuchungsmethoden nicht unterscheiden.

Die schwarzen Verfärbungen bei Zähnen, die eine Kupferamalgamfüllung ohne Silberzusatz tragen, werden also durch Kupfersulfid hervorgerufen, und da eine längere Lagerung

des Kupfersulfids anzunehmen ist, wird dabei in der Hauptsache Cuprosulfid Cu_2S vorliegen. Enthält die Kupferamalgamfüllung auch noch Silber, so ist es möglich, daß Silbersulfid einen Anteil an den schwarzen Verfärbungen hat. Dieses Ergebnis wurde durch die stattgefundene Entfärbung der schwarzen Verfärbungen durch Cyankali bestätigt.

Im Uebrigen läßt sich aus der leichten und schnellen Löslichkeit der Sulfide im Präparat schließen, daß sie in den Kanälchen in äußerst feinem Zustande verteilt sind, also allmählich abgelagert wurden.

Zu den Untersuchungen über die Ausbreitung der Verfärbungen im Zahne wurden — 52 — Dünnschliffe angefertigt, größtenteils nach dem Kollolithverfahren nach Jonas, um auch die Füllungen im Präparat zu erhalten. 56 Anschliffe dienten in der Hauptsache dazu, die Ergebnisse bei den Dünnschliffen durch eine größere Anzahl untersuchter Zähne zu bestätigen und zahlenmäßig zu erweitern.

Untersucht wurde:

Das Vorhandensein von schwarzen und grünen Verfärbungen, ihre Ausbreitung und ihr Eindringen in Dentin, Schmelz und Zement,
der Zustand der Pulpa zu der Zeit, wo die Füllung gelegt und getragen wurde,
das Vorhandensein von Karies und an welchen Stellen,
das Vorhandensein einer Unterfüllung, und wieweit sich diese erstreckt,
die Beschaffenheit des Randschlusses der Füllung.

Dabei zeigt sich, daß grüne und schwarze Verfärbungen fast ausschließlich im Dentin auftreten; intakter Schmelz und Wurzelzement werden nicht verfärbt; ist dagegen der Schmelz in der Nähe der Füllung durch Karies verändert, so kann er grün verfärbt sein. Die bei Anschliffen und nicht geschliffenen Zähnen beobachteten Verfärbungen von Schmelz und Zement werden demnach durch verfärbtes Dentin, dessen Färbung durch den transparenten Schmelz oder durch die dünnen und transparenten Zementschichten hindurchleuchtet, hervorgerufen.

Voraussetzung für das Auftreten der Verfärbung ist, daß die Kupferamalgamfüllung oder kupferhaltige Wurzelstifte mit dem Dentin unmittelbaren Kontakt haben. Unter

unmittelbarem Kontakt ist jedoch nicht nur die direkte körperliche Berührung zwischen Amalgam und Dentin zu verstehen, sondern auch ihre Verbindung durch flüssige Medien, wenn ein schmaler Zwischenraum oder Stoffe, deren Poren flüssige Medien hindurchtreten ließen, zwischen Füllung und Dentin sich befinden. Deckt also eine undurchlässige Unterfüllung das Dentin oder befinden sich zwischen Füllung und Dentin intakte Schmelzlagen, so wird das Dentin nicht verfärbt.

Treten schwarze und grüne Verfärbung zusammen auf, so ist ihre Reihenfolge, von der Füllung aus gesehen, die, daß zuerst die schwarzen Verfärbungen und weiter entfernt hinter ihnen die grünen kommen.

Bei den Zähnen, in denen schwarze Verfärbungen vorhanden sind, zeigt sich nach Entfernung der Füllung, daß die Wände der Kavität schwarz verfärbt sind. Im Dünnschliff ist zu sehen, daß die schwarzen Verfärbungen immer von der Kavität ausgehen und zwar von einer mehr oder minder breiten Basis derart, daß sie von ihrer ursprünglichen Breite auch im entfernteren Dentin nur wenig einbüßen. Sie sind gut gegen nicht verfärbtes Dentin abgrenzbar und haben keine schwächer gefärbten Uebergänge. In dem nicht mehr schwarz gefärbten Dentin folgen grüne Verfärbungen, die entweder an die schwarzen Verfärbungen unmittelbar anschließen oder von ihnen durch nicht verfärbtes Dentin getrennt sein können. Im Uebrigen folgen die schwarzen Verfärbungen bei ihrem Eindringen in das Dentin stets dem Zuge der bei der Präparation der Kavität angeschnittenen Dentinkanälchen und verlieren dabei weder den Zusammenhang unter sich noch mit der Kavitätenwand.

Bei starker Vergrößerung von senkrecht zum Kanälchenverlauf geschliffenen Stellen schwarz verfärbten Dentins mit der Oelimmersion wird erkennbar, daß die Verfärbungen, also das Kupfersulfid, in den Kanälchen lokalisiert sind. Sie sind teilweise oder ganz mit Kupfersulfid ausgefüllt, manchmal sind auch nur ihre Wände mit kleinen schwarzen Partikelchen belegt, gleichsam damit austapeziert. Die Grundsubstanz ist nicht verfärbt.

Die schwarzen Verfärbungen kommen also zustande und breiten sich aus, indem Kupfersulfidlösung in die Kanälchen eindringt und auf diesem Wege in entfernteres Dentin ge-

langt. An den Wänden der Kanälchen entstehen dann die Kupfersulfidkristalle.

Des weiteren hängt ihre Ausbreitung von der Lage und Größe der Füllung und dem Zustand der Pulpa ab.

Wenn bei lebender Pulpa eine Kupferamalgamfüllung angefertigt und getragen worden ist, befinden sich die schwarzen Verfärbungen in dem auf die Pulpa zu gelegenen Dentin. Sie entstehen dort nicht, wenn nach Devitalisation abgefüllt wurde. In diesem Falle entstehen aber auch keine Verfärbungen, wenn die Füllung nur im Kronendentin liegt, d. h. nur mit im Schmelz endigenden Kanälchen Kontakt hat.— Reicht die Füllung tiefer in den Zahn hinein, und erhalten die Kupfersulfidkristalle dadurch Zutritt zu den nach dem Zahnhals und Wurzelzement gehenden Kanälchen, so können schwarze Verfärbungen im Wurzeldentin, nicht im Kronendentin auftreten. Der Schmelz behindert oder verhindert also ihre Ausbreitung. Demnach breiten sich die schwarzen Verfärbungen in den bei der Präparation angeschnittenen Kanälen aus und zwar in den zur — lebenden — Pulpa gehenden oder — bei toter Pulpa und tiefreichender Füllung — in den des Wurzeldentins.

Was den Randschluß betrifft, so muß bei seiner Beurteilung im Mikroskop berücksichtigt werden, daß bei Schliffpräparaten immer nur eine Ebene zur Beobachtung gelangt, und hier keine Serienschliffe, wie das bei Schnittpräparaten möglich ist, angefertigt werden können. Eine Füllung kann also im Präparat guten Randschluß aufweisen, an anderen, nicht zur Beobachtung gelangenden Stellen aber kann er schlecht sein, sodaß in Bezug auf den Zusammenhang zwischen dem Randschluß und den Verfärbungen keine sicheren Schlüsse gezogen werden können. Im übrigen zeigt sich, daß einerseits bei schlechtem Randschluß manchmal keine Verfärbungen vorhanden sind, daß andererseits bei Füllungen mit relativ gutem Randschluß Verfärbungen entstehen können; ob dabei unter der Füllung befindliche Kariesherde, die sogenannte sekundäre Karies, die Ausbreitung der Verfärbungen begünstigen, scheint möglich zu sein, ist aber nicht genau nachzuprüfen, da sich die Beschaffenheit des Randschlusses, die dafür maßgebend ist, nicht genau bestimmen läßt. Es kann nur die Vermutung ausgesprochen werden, daß unter der Füllung befindliche Kariesherde die Ausbreitung und Inten-

sität der Verfärbungen begünstigen. Letzteres ist auch wahrscheinlich, da in kariös verändertem Dentin der Anteil der Grundsubstanz, die sonst nicht verfärbt wird, geringer ist und dadurch den Verfärbungen mehr Raum zur Verfügung steht. Das bezüglich des Randschlusses und der schwarzen Verfärbungen Gesagte gilt ebenso für die grünen Verfärbungen.

Diese selbst zeigen ein vollkommen anderes Bild als jene. Ein breites und geschlossenes Eindringen von einer Basis der Kavität aus wird bei ihnen nicht beobachtet. Auch der direkte Zusammenhang mit der Kavitätenwand fehlt. Sie befinden sich vielmehr von ihr entfernt als scharf begrenzte, relativ schmale, grüne Linien im Dentin, die die Kavität in weitem Bogen umgeben. Sie dringen dabei oft bis unmittelbar an den Schmelz heran, jedoch nicht in ihn ein. Im Uebrigen zeigen solche grün verfärbten Dentinstellen Transparenz und ihrer Lage nach weitgehende Aehnlichkeit mit der transparenten Zone. Um dies zu untersuchen, wurden grünverfärbte Schliffe in Cyankali gelegt, um die Grünfärbung zu entfernen. Nach Entfärbung zeigte sich, daß die Grünverfärbungen sich im transparenten Dentin befunden hatten. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen grünen Verfärbungen und transparentem Dentin. Danach wird auch ihr linienförmiges und von der Kavität entferntes Auftreten, das bei allen Präparaten gefunden wurde, verständlich.

Für ihre Ausbreitung ist wieder die Lage und Größe der Füllung und der Zustand der Pulpa wichtig.

Wenn bei lebender Pulpa abgefüllt und die Füllung getragen worden ist, und wenn diese nur im Kronendentin liegt, befinden sich die grünen Verfärbungen in dem auf die Pulpa zu gelegenen und oft auch noch in dem seitlich der Füllung befindlichen Dentin; bei letzterem ist die Verfärbung auf das Gebiet einer geringen Anzahl Kanälchen beschränkt und hält sich an den Kanälchenverlauf, sodaß die wenigen Kanäle für lange Strecken in verfärbtem Dentin verlaufen, während sie bei ersterem nur eine kurze Strecke durch verfärbtes Dentin verlaufen. Sie sind also wohl in der Hauptsache, aber nicht nur in dem Gebiet der bei der Präparation der Kavität angeschnittenen Kanälchen zu finden.

Liegt die nach Devitalisation des Zahnes angefertigte Füllung im Kronendentin und ist der Schmelz intakt, so kommen keine Verfärbungen vor.

Haben die grünen Kupfersalze durch eine bis in das Pulpenkavum reichende Füllung Zutritt zu den Kanälchen des Wurzeldentins, dann finden sich wieder scharf begrenzte, relativ schmale, grüne Linien in von der Kavität entferntem Dentin, wie bei den Verfärbungen, die bei lebender Pulpa entstehen. Dies war auch der Fall bei zwei Zähnen, bei denen als Wurzelstiftmaterial Nickelin verwandt worden war. Bei einem war das Befestigungszement porös, bei dem anderen war ein solches nicht vorhanden. Bei beiden war der Randschluß der aufgesetzten künstlichen Kronen sehr schlecht.

Die grünen Verfärbungen überschreiten nicht die Schmelzdentin- und Zementdentingrenze. Intakter Schmelz und intaktes Zement werden nicht verfärbt. Ist der Schmelz jedoch durch Karies soweit zerstört, daß auch das Dentin angegriffen ist, so können grüne Verfärbungen in den dorthin verlaufenden Kanälchen vorhanden sein. Intakter Schmelz läßt also die grünen Kupfersalze nicht eindringen und behindert oder verhindert bei toter Pulpa ihre Ausbreitung im Dentin. Im letzteren Falle ist Grünfärbung, die im Dünnschliff nicht sichtbar ist, oft noch feststellbar, wenn nach Anschleifen des Zahnes die Füllung aus der Kavität entfernt wird; sie erweist sich als sehr schwache Färbung der Wände der Kavität ohne Eindringen in das Dentin.

Bei sehr starker Vergrößerung von senkrecht zum Kanälchenverlauf getroffenen Stellen grün verfärbten Dentins mit der Oelimmersion ist zu sehen, daß die Grundsubstanz garnicht oder nur sehr wenig von der Färbung betroffen ist. Dagegen sind die Dentinkanälchen obliteriert, und die Masse, die sie ausgefüllt hat, weist die grüne Färbung auf. In einzelnen Fällen findet sich eine ringförmige Anordnung des Kanälcheninhaltes.

Bei parallel zum Dentinkanälchenverlauf getroffenen, grün verfärbten Stellen sind die Wände der Kanälchen garnicht oder nur angedeutet sichtbar. Bei dieser Blickrichtung scheint es sich um homogene, gleichmäßig verfärbte Zahnbeinsubstanz, die keine Zeichnung oder Einzelheiten aufweist, zu handeln. Abgesehen von der Grünfärbung weisen solche Stellen große Aehnlichkeiten mit transparentem Dentin auf. Dieser Zusammenhang zwischen transparentem Dentin und grünen Verfärbungen ist aber auch schon durch Versuche bestätigt worden.

Bei einem Vergleich zwischen grünen und schwarzen Verfärbungen bezüglich ihrer Ausbreitung im Zahne finden sich also wesentliche Unterschiede. Da es sich sowohl bei Kupfersulfid als auch bei basischem Kupferkarbonat um nicht wasserlösliche Kristalle handelt, ist eine verschiedene Entstehung der beiden Verfärbungen anzunehmen.

Die schwarzen Verfärbungen werden durch Kupfersulfid hervorgerufen. Kupfersulfid entsteht durch Vereinigung von Kupfer mit schwefelhaltigen Verbindungen. Das Kupfer stammt aus der Kupferamalgamfüllung, aus der es, da es sich um ein Gemisch von Kupfer und Quecksilber, aber nicht um eine feste chemische Verbindung handelt (Witzel), leicht freiwerden kann. Schwefelhaltige Verbindungen, vor allem Schwefelwasserstoff, entstehen bei Eiweißzerfall; dabei wird der Anteil des aus den Dentinkanälchen aus zerfallenden organischen Stoffen entstehenden Schwefelwasserstoffs gering sein und entweder fehlen oder nur für kurze Zeit wirken können. Dagegen kann bei Zerfall von Speiseresten in der Mundhöhle, besonders bei mangelhafter Mundpflege, Schwefelwasserstoff dauernd entstehen.

Für seine Verbindung mit dem Kupfer gibt es zwei Möglichkeiten; Voraussetzung dafür ist, daß der Randschluß ein Eindringen von Schwefelwasserstoff zwischen Füllung und Zahn gestattet. Das Kupfersulfid kann auf der Oberfläche der Füllung, d. h. auch an ihren Wänden und dem Boden entstehen und von da in die Kanälchen gelangen. Die andere Möglichkeit ist die, daß sich Kupfer in irgend einer Form schon in den Kanälchen befindet, und daß nun eindringender Schwefelwasserstoff sich an Ort und Stelle zu Kupfersulfid verbindet. Dies ist aber unwahrscheinlich; denn dann müßten auch in den hinter den schwarzen liegenden grünen Verfärbungen Kupfersulfidkristalle entstanden sein, da Schwefelwasserstoff aus basischem Kupferkarbonat Kupfersulfid ausfällt. Es ist also mit Sicherheit anzunehmen, daß das Kupfersulfid an der Füllung entsteht, sobald Schwefelwasserstoff hinzutritt. Das Eindringen von Kupfersulfidkristallen in die Kanälchen und ihre Ablagerung in ihnen ist nur durch Diffusionsvorgänge zu erklären: ein — angenommener — Lymphstrom in den Kanälchen, der Kupfersulfid befördern könnte, müßte auch dieses bis zur Pulpa bringen können und pulpentote Zähne, bei denen er dann fehlen muß, dürften

keine schwarzen Verfärbungen aufweisen, was aber nicht zutrifft. Daß auch durch Diffusionsvorgänge kein Kupfersulfid bis zur Pulpa gelangt, ist so zu erklären, daß, da sich die Kupfersulfidkristalle mit Vorliebe an Wandungen bilden, infolge der vermehrten Ablagerung die Lumina der Kanälchen in Nähe der Füllung bald mit Kupfersulfidkristallen ausgefüllt und auf diese Weise verstopft werden. Für Diffusionsvorgänge spricht auch neben dem Bild der Ausbreitung die bei starker Vergrößerung und im Metallmikroskop beobachtete Ablagerung, die eine Verteilung der Kristalle in sehr feinem Zustande und ihre von der Dentinkanälchenwand zur Mitte fortschreitenden Anordnung erkennen läßt. — Hinzuzufügen wäre noch, daß zuerst Cuprisulfid entsteht, das dann in Cuprosulfid übergeht.

Der Vorgang bei der Entstehung ist dann wohl der: von der Mundhöhle aus gehen Diffusionsströme in den Zahn, die ihren Weg zwischen Füllung und Zahnsubstanz in das Dentin nehmen. Ihre Ausbreitung wird in den zum Schmelz gehenden Kanälchen behindert, in den zur — lebenden — Pulpa und zum Wurzelzement gehenden begünstigt. In den Diffusionsströmen enthaltener, aus der Mundhöhle stammender Schwefelwasserstoff fällt bei der Berührung mit dem Kupferamalgam Kupfersulfid aus, das von ihnen in die Kanälchen gebracht und an ihren Wänden in Kristallform abgelagert wird. Diese werden allmählich mit Kupfersulfidkristallen ausgefüllt. — Im Uebrigen wird die Intensität oder das mehr oder minder weite Vordringen der schwarzen Verfärbungen in das Dentin von der Anzahl der Kanälchen, der Größe ihrer Lumina und der Intensität der Diffusionsströme abhängen.

Wenn auch die grünen Verfärbungen auf die gleiche Weise wie die schwarzen zustande kommen, müssen dieselben Bilder entstehen, und beide sich nur durch die Farbe unterscheiden, da die Kristalle des basischen Kupferkarbonats, die ebenso wie die des Kupfersulfids wasserunlöslich sind, denselben Bedingungen unterworfen sind. Da sich aber wesentliche Unterschiede gezeigt haben, muß eine andere Art der Entstehung angenommen werden. Dazu kann der zwischen grünen Verfärbungen und transparentem Dentin beobachtete Zusammenhang einen Hinweis geben.

Bei transparentem Dentin handelt es sich um Dentinstellen, deren Kanälchen mit Kalksalzen angefüllt sind (Furrer,

Fleischmann); darunter befindet sich auch kohlensaurer Kalk. Transparentes Dentin kann u. a. durch lokale Reize zustande kommen (Feiler). Also könnten die bei der Präparation der Kavität entstandenen Reize eine Ablagerung von Kalksalzen hervorrufen. Dabei, d. h. bei der Umwandlung der gelösten Kalksalze (speziell: des doppelkohlensauren Kalziums) in festen Kalk (speziell: in kohlensaures Kalzium), könnte bei Anwesenheit von Kupfer, das aus der Füllung in irgendeiner Form in Lösung gegangen und in die Kanälchen eingedrungen ist, basisches Kupferkarbonat entstanden sein; denn dieses kommt durch Verbindung von Kupfer mit Kalziumkarbonat zustande.

Dem steht aber entgegen, daß gleiche Verfärbungen auch bei Zähnen vorkommen, deren Pulpa vor Anfertigung der Füllung devitalisiert worden war, und bei denen transparentes Dentin wohl vorhanden sein, aber nicht entstehen konnte (Furrer). Außerdem haben aber ebenso die Zähne mit lebender Pulpa vor Anfertigung der Füllung transparentes Dentin gehabt, das durch akute Karies, die die konservierende Behandlung überhaupt erst bedingte, hervorgerufen wurde.

Eine andere Möglichkeit der Entstehung der linienförmigen grünen Verfärbungen wäre in Hinsicht auf das transparente Dentin, das die Kupferkarbonatkristalle bei ihrem Wege in den Dentinkanälchen von dem transparenten Dentin, das nach Okino für Färbemittel undurchgängig ist, aufgehalten werden. Dann müßten aber die grünen Verfärbungen jeweils vor dem transparenten Dentin liegen und auch Dentinpartien, die näher an der Füllung liegen, und in denen sich die Kristalle eben so gut ablagern konnten, grüne Verfärbungen zeigen. Das ist aber nicht der Fall.

Eine Verbindung von in Lösung befindlichem Kupfer mit dem Kalziumkarbonat des Zahnbeins überhaupt kommt auch nicht in Frage, da dann außer dem transparenten Dentin ebenso andere Dentinstellen verfärbt sein müßten.

Es muß deshalb angenommen werden, daß es sich bei dem Kalziumkarbonat des in den Kanälen des transparenten Dentins abgelagerten Kalks um eine andere Art als bei dem der Grundsubstanz handelt, in dem Sinne, daß sich Kupfer mit in den Kanälen des transparenten Dentins befindlichem Kalziumkarbonat zu basischem Kupferkarbonat verbinden kann, was bei dem Kalziumkarbonat der Grundsubstanz nicht mög-

lich ist. Worin der Unterschied besteht, konnte nicht festgestellt werden. Vielleicht liegt ein verschiedener kristallinischer Aufbau oder ein durch die Entstehung bedingter Unterschied vor. Bestätigt wird dies noch dadurch, daß in der Nähe der Füllung befindlicher Schmelz nur grün verfärbt wird, wenn er kariös verändert ist. Zwar können dadurch Diffusionsströme, die bei intaktem Schmelz vielleicht keinen Zutritt haben, leichter eindringen; dann müßten aber auch Schmelzsprünge, in die die Diffusionsströme eindringen können, verfärbt sein, was aber nicht der Fall ist. Die Verfärbung ist also erst infolge des durch die Karies veränderten Kalks (speziell: des Kalziumkarbonats) möglich geworden.

Der Vorgang bei der Entstehung der grünen Verfärbung ist dann vielleicht der, daß Kupfer aus der Füllung in Lösungsmitteln, die aus der Mundhöhle oder aus einem — angenommen — Lymphstrom der Dentinkanälchen stammen können, in Lösung geht und in das Dentin eindringt. Trifft nun diese kupferhaltige Lösung auf Kalziumkarbonat in den Kanälen des transparenten Dentins, so entsteht basisches Kupferkarbonat. Dies würde den linienförmigen Verlauf der grünen Verfärbungen und ihre Transparenz erklären. Daß es sich nicht um das Vordringen von Kristallen des basischen Kupferkarbonats handelt, sondern um eine kupferhaltige Lösung, geht noch daraus hervor, daß auch transparentes Dentin in Kanälchen, die parallel zu den Wänden der Füllung verlaufen und bei der Kavitätenpräparation nicht eröffnet wurden, Verfärbungen aufweist. Die Kupferkarbonatkristalle können aber ebenso wie die Kupfersulfidkristalle nur in eröffneten Kanälen vordringen, sodaß es sich um Diffusion einer echten Lösung in nicht eröffnete Kanäle, nicht aber um das Vordringen von in Diffusionsströmen suspendierten wasserunlöslichen Kristallen in den Kanälen handeln kann.

Die Frage, ob es sich um Lymphströme aus den Kanälen oder um aus der Mundhöhle stammende Diffusionsströme, die zwischen Füllung und Kavitätenwand ein- und dann in das Dentin vordringen, als Lösungs- und Transportmittel des Kupfer handelt, kann nach dem Randschluß, dessen Beschaffenheit hierbei maßgebend ist, nicht entschieden werden, da seine Beurteilung aus den schon angeführten Gründen nicht möglich ist. Daß jedoch die grünen Verfärbungen nicht allein durch Vermittlung von Lymphströmen zustande kommen, geht schon

daraus hervor, daß auch bei toten Zähnen, in denen solche nicht vorhanden sein können, dieselben Verfärbungen wie bei lebenden Zähnen zustande kommen. Doch scheint das Vorhandensein von Lymphstrom und seine Beteiligung bei der Ausbreitung der kupferhaltigen Lösung zu mindestens möglich zu sein, da sich bei Zähnen mit lebender Pulpa grüne Verfärbungen auch im Kronendentin finden, die bis an die Schmelzdentingrenze gehen, aber nicht in intakten Schmelz eindringen; handelt es sich hierbei um reine Diffusionsvorgänge, so müßten sich die gleichen Verfärbungen auch bei toter Pulpa finden können, was aber nicht beobachtet wurde.

Intakter Schmelz wird nicht verfärbt, da sich in ihm kein Kalziumkarbonat befindet, das analog dem in den Kanälchen des transparenten Dentins vorhandenen entstanden ist. Nur in seinem Aufbau durch Entkalkungsvorgänge veränderter Schmelz kann sich grün verfärben. Ob intakter Schmelz Diffusionsströme überhaupt durchläßt, d. h. daß das ein Grund für seine Nichtfärbung außer dem Fehlen von ebenso wie bei transparentem Dentin entstandenen Kalziumkarbonat ist, muß nach den gemachten Beobachtungen — Ausbreitung der grünen und schwarzen Verfärbungen im Kronendentin — zu mindestens bezweifelt werden. Dazu kommt noch, daß von in intaktem Schmelz liegenden Füllungen keine Verfärbungen in dem darunter liegenden Dentin hervorgerufen werden. Kariös veränderter Schmelz dagegen verhindert nicht die Verfärbung darunter liegenden Dentins.

Bezüglich der Verfärbung des Wurzelzements gilt das gleiche wie für den Schmelz. Daß durch Entkalkung verändertes Zement desgleichen verfärbt wird, muß angenommen werden, wurde jedoch nicht beobachtet. Da sich im Wurzeldentin bei toter Pulpa Verfärbungen bis unmittelbar an die Zementdentingrenze finden, die nur durch Diffusionsströme dahin gelangt sein können, ist anzunehmen, daß das Zement kupferhaltige Lösungen und Diffusionsströme eindringen läßt, selbst jedoch infolge des Fehlens von Kalziumkarbonat, das analog dem in den Kanälen des transparenten Dentins befindlichen entstanden ist, nicht verfärbt wird.

Voraussetzung für das Zustandekommen von grünen und schwarzen Verfärbungen ist jedoch, wie rückschließend festgestellt werden kann, daß der Randschluß Flüssigkeiten aus der Mundhöhle das Eindringen zwischen Füllung und Kavitäten-

wand gestattet, wobei aber makroskopisch seine Beschaffenheit als gut angesprochen werden kann. Es muß noch bemerkt werden, daß zum Zustandekommen von Verfärbungen bezw. Nichtverfärbungen des Zahnes eine Reihe anderer Faktoren — wie vielleicht die Reaktion des Speichels oder Kupferamalgamfüllungen, aus denen aus irgend einem Grunde kein Kupfer in Lösung gehen kann, oder andere Verhältnisse — eine Rolle zu spielen scheinen, da auch Zähne mit Kupferamalgamfüllungen, die einen schlechten Randschluß aufwiesen, ohne Verfärbung gefunden wurden. Eine Nachprüfung dieser Fälle war leider nicht möglich.

Zusammenfassend wäre zu sagen: Zähne mit Kupferamalgamfüllungen oder stark kupferhaltigen Wurzelstiften können grüne Verfärbungen aufweisen. Diese treten nur im Dentin auf, nicht in normalem Schmelz oder Wurzelzement. Die schwarzen Verfärbungen werden durch Ablagerung von Kupfersulfidkristallen in den Dentinkanälchen hervorgerufen; die grünen Verfärbungen kommen dadurch zustande, daß basisches Kupferkarbonat im Zahne entsteht.

Für die Zuweisung des Themas erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. Greve ergebenst zu danken. Für die Ausführung der mineralogischen Untersuchungen bin ich Herrn Privatdozent Dr. Neuhaus vom mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Breslau sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur-Verzeichnis

Black: Lehrbuch der konservierenden Zahnheilkunde.

Boedecker: Die Anatomie und Pathologie der Zähne.

Domin: Die Ausbreitung von Kupferverfärbungen innerhalb der harten Zahnsubstanzen. Inaug. Diss. Breslau.

Feiler: Die Transparenz des Zahnbeins. Z. f. Stomatol. 1923 S. 598.

Fleischmann: Zitiert nach Feiler.

Furrer: Die Verkalkungszonen bei Dentinkaries. Schweiz. Monatsschr. f. Z. 1922 S. 349.

Okino: Experimentelle Untersuchungen über die Durchlässigkeit der transparenten Zone bei der Dentinkaries am lebenden Zahn. Schweiz. Monatschr. f. Z. 1930 Bd. 7.

Port-Euler: Lehrbuch der Zahnheilkunde.

Walkhoff: Die konservierende Zahnheilkunde.

Witzel: Das Füllen der Zähne mit Amalgam etc.

.....

Lebenslauf

Als Sohn des Kaufmanns Paul Schubert und seiner Ehefrau Elfriede geb. Appelt wurde ich am 12. Dezember 1910 zu Kreuzburg O/S geboren.

Nach dreijähriger Vorschule besuchte ich die Staatliche Gustav-Freytag-Schule zu Kreuzburg O/S. Als Schüler des realgymnasialen Zweigs dieser Anstalt legte ich dort als Extraneer Ostern 1929 die Reifeprüfung ab.

Nach siebensemestrigem Studium der Zahnheilkunde an der Universität Breslau bestand ich im Dezember 1932 das zahnärztliche Staatsexamen. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Willy Schubert.